PCT/JP2004/012296

27. 8. 2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

REC'D **2 4 SEP 2004**WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2004年 2月20日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-044229

[ST. 10/C]:

[JP2004-044229]

出 願 人
Applicant(s):

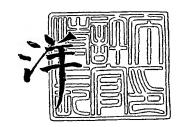
株式会社ニコン



SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 8月16日

1) 11]



【書類名】特許願【整理番号】04-00165【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

【氏名】 白井 健

【特許出願人】

【識別番号】 000004112【氏名又は名称】 株式会社ニコン

【代理人】

【識別番号】 100104776

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 弘 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-303432 【出願日】 平成15年 8月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053246 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 9605782

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

マスクのパターンを投影するための投影光学系の一端に配した露光光源を用いて前記マスクを照射し、前記投影光学系の他端に配した光学素子を介して前記パターンを半導体基板上に転写し、前記光学素子の表面と前記半導体基板の表面との間を所定の液体を介在させた投影露光装置に使用される前記光学素子であって、

前記光学素子は光学基板の表面に多層膜が成膜され、該多層膜は前記液体から保護する 保護機能と、前記露光光源からの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能と、を備 えていることを特徴とする光学素子。

【請求項2】

前記多層膜はn層(nは整数)で構成され、

前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n 層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して高屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n 層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

【請求項3】

前記多層膜はn層(nは整数)で構成され、

前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n 層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して低屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n 層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

【請求項4】

前記液体が純水の場合、前記 n 層目の膜の純水に対する溶解度が 1.0×10^{-7} g/水 100 g以下であり、前記液体によって溶解せず、前記最表層の膜は前記保護機能を備えていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項5】

前記多層膜は4層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF₃)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF₂)が成膜され、前記3層目は酸化アルミニウム(Al₂O₃)が成膜され、前記4層目は酸化シリコン(SiO₂)が成膜されていることを特徴とする請求項1,2 又は4の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項6】

前記多層膜は3層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目は酸化シリコン(SiO_2)又は酸化アルミニウム(Al_2O_3)が成膜されていることを特徴とする請求項1,2又は4の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項7】

前記液体が純水の場合、前記最表層の膜は所定の期間、前記保護機能を備えていること を特徴とする請求項1又は2に記載の光学素子。

【請求項8】

前記多層膜は2層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、ていることを特徴とする請求項1、2又は7の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項9】

前記多層膜は4層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜されていることを特徴とする請求項1、

2 又は 7 の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項10】

前記最表層のフッ化マグネシウム(MgF_2)の膜厚は、 0.01μ m以上 100μ m以下であることを特徴とする請求項8又は9に記載の光学素子。

【請求項11】

前記多層膜は2層で構成され、

前記1層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記2層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする請求項1又は3に記載の光学素子。

【請求項12】

前記多層膜は4層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の光学素子。

【請求項13】

前記多層膜は5層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記5層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の光学素子。

【請求項14】

前記多層膜は5層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF₃)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF₂)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF₃)が成膜され、前記4層目は酸化アルミニウム(Al₂O₃)が成膜され、前記5層目は酸化シリコン(SiO₂)が成膜されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の光学素子。

【請求項15】

前記多層膜の内、最表層は、酸化シリコン(SiO_2)が乾式成膜法により成膜された上に、酸化シリコン(SiO_2)が湿式成膜法により成膜されて構成されていることを特徴とする請求項1乃至3、5、11乃至14の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項16】

前記多層膜の最表層は、湿式成膜法により成膜された酸化シリコン(SiO2)であることを特徴とする請求項1乃至3、5、11乃至14の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項17】

前記反射防止機能は、前記入射光の入射角度が50度の時に、平均反射率が2%以下であることを特徴とする請求項1乃至16の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項18】

前記露光光源からArFレーザ光を出射する投影露光装置に使用されることを特徴とする請求項1乃至17の何れか一つに記載の光学素子。

【請求項19】

前記光学基板は、蛍石であることを特徴とする請求項1乃至18の何れか一つに記載の 光学素子。

【請求項20】

請求項1乃至19の何れか一つに記載の光学素子を用いることを特徴とする投影露光装 置。

【請求項21】

前記露光光源は、ArFレーザ光であることを特徴とする請求項20に記載の投影露光装置。

【請求項22】

前記光学基板は、蛍石であることを特徴とする請求項20又は21に記載の投影露光装 出証特2004-3072988 置。

【請求項23】

露光ビームでマスクを照射し、該マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体を介在させた投影露光装置であって、

前記投影光学系の前記基板側に設けた光学素子の表面には多層膜が形成され、該多層膜は、前記液体の侵入を防止する保護機能と、前記露光ビームからの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えていることを特徴とする投影露光装置。

【請求項24】

前記多層膜は n層 (nは整数)で構成され、

前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n 層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して高屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n 層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする請求項23に記載の投影露光装置。

【請求項25】

前記多層膜はn層(nは整数)で構成され、

前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層をn層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して低屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記n層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする請求項23に記載の投影露光装置。

【請求項26】

前記多層膜は2層で構成され、

前記 1 層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記 2 層目は酸化シリコン (SiO_2) が成膜されていることを特徴とする請求項 23 乃至 25 の何れか一つに記載の投影露光装置。

【請求項27】

前記多層膜は4層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする請求項23乃至25の何れか一つに記載の投影露光装置。

【請求項28】

前記多層膜は5層で構成され、

前記 1 層目はフッ化ランタン(LaF3)が成膜され、前記 2 層目はフッ化マグネシウム(MgF2)が成膜され、前記 3 層目はフッ化ランタン(LaF3)が成膜され、前記 4 層目はフッ化マグネシウム(MgF2)が成膜され、前記 5 層目は酸化シリコン(SiO2)が成膜されていることを特徴とする請求項 2 3 乃至 2 5 の何れか一つに記載の投影露光装置。

【請求項29】

前記多層膜は5層で構成され、

前記1層目はフッ化ランタン(LaF₃)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF₂)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF₃)が成膜され、前記4層目は酸化アルミニウム(Al₂O₃)が成膜され、前記5層目は酸化シリコン(SiO₂)が成膜されていることを特徴とする請求項23乃至25の何れか一つに記載の投影露光装置。

【請求項30】

前記多層膜の最表層は、湿式成膜法により成膜された酸化シリコン(SiO2)であることを特徴とする請求項23乃至25の何れか一つに記載の投影露光装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学素子及び投影露光装置

【技術分野】

[0001]

本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子(CCD等)、液晶表示素子または薄膜磁気 ヘッド等のデバイスを製造するためのリソグラフィ工程でマスクパターンを感光性の基板 上に転写する投影露光装置に用いられる光学素子、及び投影露光装置に関するものである

【背景技術】

[0002]

従来から、半導体素子等を製造する際に、マスクとしてのレチクルのパターン像を投影 光学系を介して、感光性の基板としてのレジストが塗布されたウエハ(又はガラスプレー ト等)上の各ショット領域に転写する投影露光装置が使用されている。従来は投影露光装 置として、ステップ・アンド・リピート方式の縮小投影型の露光装置(ステッパ)が多用 されていたが、最近ではレチクルとウエハとを同期走査して露光を行うステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置も注目されている。

[0003]

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短くなるほど、又、投影光学系の開口数が大きいほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い、投影露光装置で使用される露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。そして、現在主流の露光波長は、KrFエキシマレーザの248nmであるが、更に、短波長のArFエキシマレーザの193nmも実用化されている。

[0004]

また、露光を行う際には、解像度と同様に焦点深度(DOF)も重要となる。解像度R及び焦点深度 δ はそれぞれ以下の式で表される。

[0005]

 $R = k_1 \cdot \lambda / NA$

(1)

[0006]

 $\delta = k_2 \cdot \lambda / N A^2$

(2)

ここで、 λ は露光波長,NA は投影光学系の開口数, k_1 , k_2 はプロセス係数である。 (1) 式、(2) 式より、解像度 R を高めるために、露光波長 λ を短くして、開口数 NA を大きくすると、焦点深度 δ が狭くなることが分かる。従来より投影露光装置では、オートフォーカス方式でウエハの表面を投影光学系の像面に合わせ込んで露光を行っているが、そのためには焦点深度 δ はある程度広いことが望ましい。そこで、従来も位相シフトレチクル法、変形照明法、多層レジスト法など、実質的に焦点深度を広くする提案がなされている。

[0007]

上記のとおり、従来の投影露光装置では、露光光の短波長化および投影光学系の開口数の増大によって、焦点深度が狭くなってきている。そして半導体集積回路の一層の高集積化に対応するために、露光波長のさらなる短波長も研究されており、このままでは焦点深度が狭くなり過ぎて、露光動作時のマージンが不足する恐れがある。

[0008]

そこで、実質的に露光波長を短くして、かつ焦点深度を広くする方法として、液浸法が提案されている(特許文献1)。これは投影光学系の下面とウエハ表面との間を水、または有機溶媒等の液体で満たし、液体中での露光光の波長が、空気中の1/n倍(nは液体の屈折率で通常1.2~1.6程度)になることを利用して解像度を向上すると共に、焦点深度を約n倍に拡大するというものである。

【特許文献1】特開平10-303114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

この液浸法を、ステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置に単に適用するものとすると、1つのショット領域の露光を終了した後、次のショット領域にウエハをステップ移動する際に、投影光学系とウエハとの間から液体が出てしまうため、再び液体を供給しなければならず、又、液体の回収も困難になるという不都合がある。また、液浸法を仮にステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置に適用する場合、ウエハを移動させながら露光を行うため、ウエハを移動させている間も投影光学系とウエハとの間には液体が満たされている必要がある。投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食される可能性がある。特に、該紫外波長で使用可能な蛍石(CaF2)やフッ化バリウム(BaF2)などは水を浸液とした場合、その溶解度のため浸食される。浸食されると所望の光学性能が得られないという問題があった。

[0010]

本発明はかかる点に鑑み、液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない光学素子を提供することを目的とする。また、本発明はそのような光学素子が搭載された投影露光装置を提供することをも目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0011]

上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、マスクのパターンを投影するための投影光学系の一端に配した露光光源を用いて前記マスクを照射し、前記投影光学系の他端に配した光学素子を介して前記パターンを半導体基板上に転写し、前記光学素子の表面と前記半導体基板の表面との間を所定の液体を介在させた投影露光装置に使用される前記光学素子であって、前記光学素子は光学基板の表面に多層膜が成膜され、該多層膜は前記液体から保護する保護機能と、前記露光光源からの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えた光学素子としたことを特徴とする。

[0012]

請求項2に記載の発明は、請求項1の構成に加え、前記多層膜は n層(nは整数)で構成され、前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して高屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする。

[0013]

請求項3に記載の発明は、請求項1の構成に加え、前記多層膜は n層(nは整数)で構成され、前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して低屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする。

[0014]

請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3の何れか一つに記載の構成に加え、前記液体が純水の場合、前記n層目の膜の純水に対する溶解度が 1.0×10^{-7} g/水100 g 以下であり、前記液体によって溶解せず、前記最表層の膜は前記保護機能を備えていることを特徴とする。

[0015]

請求項5に記載の発明は、請求項1,2又は4の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜は4層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目は酸化アルミニウム($A1_2O_3$)が成膜され、前記4層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0016]

請求項6に記載の発明は、請求項1,2又は4の何れか一つに記載の構成に加え、前記 多層膜は3層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF3)が成膜され、前記2 層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目は酸化シリコン(SiO_2)又は酸化アルミニウム(Al_2O_3)が成膜されていることを特徴とする。

[0017]

請求項7に記載の発明は、請求項1又は2に記載の構成に加え、前記液体が純水の場合 、前記最表層の膜は所定の期間、前記保護機能を備えていることを特徴とする。

[0018]

請求項8に記載の発明は、請求項1、2又は7の何れか一つに記載の構成に加え、前記 多層膜は2層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2 層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、ていることを特徴とする。

[0019]

請求項9に記載の発明は、請求項1、2又は7の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜は4層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0020]

請求項10に記載の発明は、請求項8又は9に記載の構成に加え、前記最表層のフッ化マグネシウム(MgF_2)の膜厚は、 0.01μ m以上 100μ m以下であることを特徴とする。

[0021]

請求項11に記載の発明は、請求項1又は3に記載の構成に加え、前記多層膜は2層で構成され、前記1層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記2層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0022]

請求項12に記載の発明は、請求項1又は2に記載の構成に加え、前記多層膜は4層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0023]

請求項13に記載の発明は、請求項1又は2に記載の構成に加え、前記多層膜は5層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記5層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0024]

請求項14に記載の発明は、請求項1又は2に記載の構成に加え、前記多層膜は5層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目は酸化アルミニウム(Al_2O_3)が成膜され、前記5層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0025]

請求項15に記載の発明は、請求項1乃至3、5、11乃至14の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜の内、最表層は、酸化シリコン(SiO2)が乾式成膜法により成膜された上に、酸化シリコン(SiO2)が湿式成膜法により成膜されて構成されていることを特徴とする。

[0026]

請求項16に記載の発明は、請求項1乃至3、5、11乃至14の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜の最表層は、湿式成膜法により成膜された酸化シリコン(SiO2)であることを特徴とする。

[0027]

請求項17に記載の発明は、請求項1乃至16の何れか一つに記載の構成に加え、前記 反射防止機能は、前記入射光の入射角度が50度の時に、平均反射率が2%以下であることを特徴とする。

[0028]

請求項18に記載の発明は、請求項1乃至17の何れか一つに記載の構成に加え、前記 露光光源からArFレーザ光を出射する投影露光装置に使用されることを特徴とする。

[0029]

請求項19に記載の発明は、請求項1乃至18の何れか一つに記載の構成に加え、前記 光学基板は、蛍石であることを特徴とする。

[0030]

請求項20に記載の発明は、請求項1乃至19の何れか一つに記載の光学素子を用いる 投影露光装置としたことを特徴とする。

[0031]

請求項21に記載の発明は、請求項20に記載の構成に加え、露光光源は、ArFレーザ光であることを特徴とする。

[0032]

請求項22に記載の発明は、請求項20又は21に記載の構成に加え、前記光学基板は 、蛍石であることを特徴とする。

[0033]

請求項23に記載の発明は、露光ビームでマスクを照射し、前記マスクのパターンを投 影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系との間に所定の液体 を介在させた投影露光装置であって、前記投影光学系の前記基板側に設けた光学素子の表 面には多層膜が成膜され、該多層膜は、前記液体の侵入を防止する保護機能と、前記露光 ビームからの入射光が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えている投影露光装置 としたことを特徴とする。

[0034]

請求項24に記載の発明は、請求項23に記載の構成に加え、前記多層膜は n層(nは整数)で構成され、前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して高屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする。

[0035]

請求項25に記載の発明は、請求項23に記載の構成に加え、前記多層膜は n層 (nは整数)で構成され、前記光学基板側から順次1層目、2層目、・・・、最表層を n層目として、奇数番目の層は、隣接する前記光学基板又は隣接する偶数番目の層の屈折率に比して低屈折率を有する膜であり、前記1層目乃至前記 n層目は、全体として前記反射防止機能を備えていることを特徴とする。

[0036]

請求項26に記載の発明は、請求項23乃至25の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜は2層で構成され、前記1層目はフッ化マグネシウム(MgF2)が成膜され、前記2層目は酸化シリコン(SiO2)が成膜されていることを特徴とする。

[0037]

請求項27に記載の発明は、請求項23乃至25の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜は4層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0038]

請求項28に記載の発明は、請求項23乃至25の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜は5層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF3)が成膜され、前記

2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記5層日は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0039]

請求項29に記載の発明は、請求項23乃至25の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜は5層で構成され、前記1層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記2層目はフッ化マグネシウム(MgF_2)が成膜され、前記3層目はフッ化ランタン(LaF_3)が成膜され、前記4層目は酸化アルミニウム(Al_2O_3)が成膜され、前記5層目は酸化シリコン(SiO_2)が成膜されていることを特徴とする。

[0040]

請求項30に記載の発明は、請求項23乃至25の何れか一つに記載の構成に加え、前記多層膜の最表層は、湿式成膜法により成膜された酸化シリコン(SiO2)であることを特徴とする。

【発明の効果】

[0041]

かかる発明によれば、前記光学素子は光学基板の表面に多層膜が成膜され、該多層膜は 前記液体から保護する保護機能と、前記露光光源からの入射光が反射されるのを防止する 反射防止機能とを備えているので、液体による浸食のない安定した光学素子を提供できる 。従って、液浸法を用いて解像度が高く焦点深度が深い高性能な光学素子を提供できる。

[0042]

他の特徴によれば、最表層の膜は、所定の期間前記保護機能を備えているので、例えば 10年間液浸である水から保護することができる。したがって、液浸法を用いて解像度が 高く焦点深度が深い高性能な光学素子を提供すると共に、所定の時間、液体による浸食の ない安定した光学素子を提供できる。

他の特徴によれば、前記露光ビームは、ArFレーザ光であるので、性能の高い解像度を得ることができる。

[0043]

他の特徴によれば、前記光学素子の光学基板は蛍石であるので、ArFレーザ等短波長のレーザでも光学素子の使用が可能となる。

[0044]

他の特徴によれば、上記特徴を有する光学素子を用いる投影露光装置であるので、光学素子の先端が液体によって浸食されないので、浸食された光学素子を交換するために、装置の稼動を停止させることがなく、最終製品を効率よく生産することができる。また、本発明の光学素子は、浸食されず、光学特性が安定しているので、本発明を搭載した投影露光装置によって、生産される最終製品の品質が安定する。

【発明を実施するための最良の形態】

[0045]

以下、図面を用いて本発明の実施の形態について説明する。

[発明の実施の形態1]

[0046]

・本発明の実施の形態1について、図1乃至図9を参照して説明する。

[0047]

図1は、本発明の実施の形態1において使用される光学素子の構成を示す図である。ここで、光学素子1は、光学基板101と多層膜100の構成からなる。光学基板101には蛍石を用いた。また、多層膜100は、光学基板101から、順に1層目102にフッ化ランタン(以下、LaF3),2層目103にフッ化マグネシウム(以下、MgF2),3層目104に酸化アルミニウム(以下、Al2O3),4層目105に酸化シリコン(以下、SiO2)を成膜した4層構造である。浸液108は水であり、基板107はレジストを塗布したシリコンである。

[0048]

4層目(SiO_2) 104や3層目(Al_2O_3) 108の水に対する溶解度は、測定器の下限値 1.0×10^{-7} g/水 100 gを示す。従って、4層目(SiO_2) 104 や 3層目(Al_2O_3) 108は、水に対して溶けない物質であり、これら物質によって作成した膜は水に対する保護機能を有する。

[0049]

ここでは成膜方法は真空蒸着法で行った。なお、成膜方法は、この方法に限られることなく、緻密な構造を作製できる各種スパッタ法, イオンビームアシスト法, イオンプレーティング法であってもよい。

[0050]

1層目(LaF₃) 102, 2層目(MgF₂) 103, 3層目(Al₂O₃) 104, 4層目(SiO₂) 105の屈折率および λ を設計主波長とした光学的膜厚を表 1に示す。

【0051】 【表1】

	物質名	屈折率	光学的膜厚
液浸	水	1. 44	
4層目	S i O ₂	1. 55	0. 12λ
3層目	A 1 2 O 3	1.85	0.54λ
2層目	MgF2	1. 43	0.66λ
1層目	LаFз	1. 69	0.60λ
光学基板	蛍石	1. 50	

[0052]

表1に示すように、奇数番目の層である1層目102及び3層目103の屈折率は、隣接する蛍石基板101、2層目103及び3層目104の屈折率よりも高いことがわかる。表1に示した順序で多層膜100を光学基板101に成膜することによって、全体として多層膜100は、反射防止機能を有することができる。

[0053]

図 2 は、本発明の実施の形態 1 において使用される光学素子の波長 1 9 3 n m における角度反射特性を示す図である。ここで、A r F (波長 1 9 3 n m) エキシマレーザを用いた。図 2 から明らかなように、入射光 2 0 による S 偏光 R s と P 偏光 R p との平均反射率 R a は、入射角 $\theta=4$ 0 度においても約 0.3%以下となっており、入射角 $\theta=5$ 0 度においても約 0.5%以下になっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

【実施例】

[0054]

以下、実施例に本発明による光学素子1を用いた投影露光装置による露光方法を開示する。これら実施例は実例によって説明されているが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[実施例1]

[0055]

本発明の実施の形態1を実施した例を実施例1として、以下に示す。

[0056]

ここでは、本発明をステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置で露光を行う場合

に適用したものである。

[0057]

図3は、本例の投影露光装置の概略構成図である。図3において、露光光源としてのArFエキシマレーザ光源、オプティカル・インテグレータ(ホモジナイザー)、視野絞り、コンデンサレンズ等を含む照明光学系40から射出された波長193nmの紫外パルス光よりなる露光光ILは、レチクルRに設けられたパターンを照明する。レチクルRのパターンは、両側(又はウエハW側に片側)テレセントリックな投影光学系PLを介して所定の投影倍率 β (β は例えば1/4,1/5等)でフォトレジストが塗布されたウエハW上の露光領域に縮小投影される。なお、露光光ILとしては、KrFエキシマレーザ光(波長248nm)、F2レーザ光(波長157nm)や水銀ランプのi線(波長365nm)等を使用してもよい。以下、投影光学系PLの光軸AXに平行にZ軸を取り、Z軸に垂直な平面内で図3の紙面に垂直にY軸を取り、図3の紙面に平行にX軸を取って説明する。

[0058]

レチクルRはレチクルステージRST上に保持され、レチクルステージRSTにはX方向、Y方向、回転方向にレチクルRを微動する機構が組み込まれている。レチクルステージRSTの2次元的な位置、及び回転角はレーザ干渉計(不図示)によってリアルタイムに計測され、この計測値に基づいて主制御系14がレチクルRの位置決めを行う。

[0059]

一方、ウエハWはウエハホルダ(不図示)を介してウエハWのフォーカス位置(Z方向の位置)及び傾斜角を制御するZステージ9上に固定されている。Zステージ9は投影光学系PLの像面と実質的に平行なXY平面に沿って移動するXYステージ10上に固定され、XYステージ10はベース11上に載置されている。Zステージ9は、ウエハWのフォーカス位置(Z方向の位置)、及び傾斜角を制御してウエハW上の表面をオートフォーカス方式、及びオートレベリング方式で投影光学系PLの像面に合わせ込み、XYステージ10はウエハWのX方向、及びY方向の位置決めを行う。Zステージ9(ウエハW)の2次元的な位置、及び回転角は、移動鏡12の位置としてレーザ干渉計13によってリアルタイムに計測されている。この計測結果に基づいて主制御系14からウエハステージ駆動系15に制御情報が送られ、これに基づいてウエハステージ駆動系15は、Zステージ9、XYステージ10の動作を制御する。露光時にはウエハW上の各ショット領域を順次露光位置にステップ移動し、レチクルRのパターン像を露光する動作がステップ・アンド・リピート方式で繰り返される。

[0060]

さて、本例では露光波長を実質的に短くして解像度を向上すると共に、焦点深度は実質的に広くするために、液浸法を適用する。そのため、少なくともレチクルRのパターン像をウエハW上に転写している間は、ウエハWの表面と投影光学系PLのウエハ側の本発明の光学素子1の先端面(下面)との間に所定の浸液108を満たしておく。投影光学系PLは、他の光学系を収納する鏡筒3と、その光学素子1とを有しており、光学素子1のみが浸液108が接触するように構成されている。これによって、金属よりなる鏡筒3の腐食等が防止されている。浸液108として、本例では例えば純水を使用する。純水は、半導体製造工場等で容易に大量に入手できると共に、ウエハ上のフォトレジストや光学レンズ等に対する悪影響がない利点がある。また、純水は環境に対する悪影響がないと共に、不純物の含有量が極めて低いため、ウエハの表面を洗浄する作用も期待できる。

[0061]

そして、波長が200nm程度の露光光に対する純水(水)の屈折率<math>nはほぼ1.44であるため、ArFエキシマレーザ光の波長193nmは、ウエハW上では1/n、即ち約134nmに短波長化されて高い解像度が得られる。更に、焦点深度は空気中に比べて約n倍、即ち約1.44倍に拡大されるため、空気中で使用する場合と同程度の焦点深度が確保できればよい場合には、投影光学系PLの開口数をより増加させることができ、この点でも解像度が向上する。

[0062]

また、浸液108としては、その他にも、露光光に対する透過性があってできるだけ屈 折率が高く、投影光学系や基板表面に塗布されているフォトレジストに対して安定なもの を用いることも可能である。

[0063]

さらに、露光光としてF2レーザ光を用いる場合は、浸液108としてはF2レーザ光を透過可能な例えばフッ素系オイルや過フッ化ポリエーテル(PFPE)等のフッ素系の液体を用いればよい。

[0064]

その浸液108は、その液体のタンク、加圧ポンプ、温度制御装置等からなる液体供給装置5によって、所定の供給ノズル等を介してウエハW上に温度制御された状態で供給され、その液体のタンク及び吸引ポンプ等からなる液体回収装置6によって、所定の流入ノズル等を介してウエハW上から回収される。浸液108の温度は、例えば本例の投影露光装置が収納されているチャンバ内の温度と同程度に設定されている。そして、投影光学系PLの光学素子1の先端部1aをX方向において挟むように先端部が細くなった供給ノズル21a、及び先端部が広くなった2つの排出ノズル23a,23b(図4参照)が配置されており、供給ノズル21aは供給管21を介して液体供給装置5に接続され、排出ノズル23a,23bは回収管23を介して液体回収装置6に接続されている。さらに、その供給ノズル21a、及び排出ノズル23a,23bをほぼ180°回転した配置に、供給ノズル22a、及び排出ノズル24a,24bが配置されている。

[0065]

また、図5に示すように、Y方向側にも供給及び排出ノズルを設けても良い。すなわち、先端部1aの+Y方向側に供給ノズル27aが、-Y方向側に排出ノズル29a,29bがそれぞれ配置され、供給ノズル27aは供給管27を介して液体供給装置5に接続され、排出ノズル29a,29bは回収管29を介して液体回収装置6に接続されている。また、1対の供給ノズル27a、及び排出ノズル29a,29bをほぼ180°回転した配置で別の1対の供給ノズル28a、及び排出ノズル30a,30bが配置され、供給ノズル28aは供給管28を介して液体供給装置5に接続され、排出ノズル30a,30bは回収管30を介して液体回収装置6に接続されている。液体供給装置5は、供給管21,22,27,28の少なくとも一つを介して光学素子1の先端部1aとウエハWとの間に温度制御された浸液108を供給し、液体回収装置6は回収管23,24,29,30の少なくとも一つを介してその浸液108を回収する。

[0066]

次に、浸液108の供給及び回収方法について説明する。

[0067]

図4において、実線で示す矢印25Aの方向(-X方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は、供給管21、及び供給ノズル21aを介して光学素子1の先端部1aとウエハWとの間に浸液108を供給する。そして、液体回収装置6は、回収管23及び排出ノズル23a,23bを介してウエハW上から浸液108を回収する。このとき、浸液108はウエハW上を矢印25Bの方向(-X方向)に流れており、ウエハWと光学素子1との間は浸液108により安定に満たされる。

[0068]

一方、2点鎖線で示す矢印26Aの方向(+X方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は供給管22、及び供給ノズル22aを使用して光学素子1の先端部1aとウエハWとの間に浸液108を供給し、液体回収装置6は回収管24及び排出ノズル24a,24bを使用して浸液108を回収する。このとき、浸液108はウエハW上を矢印26Bの方向(+X方向)に流れており、ウエハWと光学素子1との間は浸液108により満たされる。このように、本例の投影露光装置では、X方向に互いに反転した2対の供給ノズルと排出ノズルとを設けているため、ウエハWを+X方向、又は-X方向のどちらに移動する場合にも、ウエハWと光学素子1との間を浸液108により安定に

満たし続けることができる。

[0069]

また、浸液108がウエハW上を流れるため、ウエハW上に異物が付着している場合であっても、その異物を浸液108により流し去ることができるという利点がある。また、浸液108は液体供給装置5により所定の温度に調整されているため、ウエハW表面の温度調整が行われて、露光の際に生じる熱によるウエハWの熱膨張による重ね合わせ精度等の低下を防ぐことができる。従って、EGA(エンハンスト・グローバル・アライメント)方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハWの熱膨張により重ね合わせ精度が低下してしまうことを防ぐことができる。また、本例の投影露光装置では、ウエハWを移動させる方向と同じ方向に浸液108が流れているため、異物や熱を吸収した浸液108を光学素子1の先端部1aの直下の露光領域上に滞留させることなく回収することができる。

[0070]

また、ウエハWをY方向にステップ移動させる際にはY方向から浸液108の供給及び回収を行う。

[0071]

即ち、図5において実線で示す矢印31Aの方向(-Y方向)にウエハWをステップ移動させる際には、液体供給装置5は供給管27、供給ノズル27aを介して浸液108を供給し、液体回収装置6は回収管29及び排出ノズル29a,29bを使用して浸液108の回収を行ない、浸液108は光学素子1の先端部1aの直下の露光領域上を矢印31Bの方向(-Y方向)に流れる。また、ウエハWを+Y方向にステップ移動させる際には、供給管28、供給ノズル28a、回収管30及び排出ノズル30a,30bを使用して浸液108の供給及び回収が行われ、浸液108は先端部1aの直下の露光領域上を+Y方向に流れる。これにより、ウエハWをX方向に移動する場合と同様に、ウエハWを+Y方向、又は-Y方向のどちらに移動する場合であっても、ウエハWと光学素子1の先端部1aとの間を浸液108により満たすことができる。

[0072]

なお、X方向、又はY方向から浸液108の供給及び回収を行うノズルだけでなく、例えば斜めの方向から浸液108の供給及び回収を行うためのノズルを設けてもよい。

[0073]

次に、浸液108の供給量、及び回収量の制御方法について説明する。

[0074]

$$V i = V o = D \cdot v \cdot d \tag{3}$$

[0075]

ここで、図3に示すようにDは光学素子1の先端部の直径(m)、vはXYステージ10の移動速度(m/s)、dは投影光学系PLの作動距離(ワーキング・ディスタンス)(m)である。XYステージ10をステップ移動するときの速度vは、主制御系14により設定されるものであり、D及びdは予め入力されているため、(3)式に基づいて浸液108の供給量Vi、及び回収量Voを調整することで、図6の光学素子1とウエハWとの間には浸液108が常時満たされる。

[0076]

なお、投影光学系PLの作動距離 d は、投影光学系PLとウエハWとの間に浸液108 を安定して存在させるためには、できるだけ狭くすることが望ましい。しかしながら、作 動距離 d が小さ過ぎるとウエハWの表面が光学素子1に接触する恐れがあるため、或る程 度の余裕を持つ必要がある。そこで、作動距離 d は、一例として2 mm程度に設定される

[実施例2]

[0077]

本発明の実施の形態1を実施した例を実施例2として、以下に示す。

[0078]

ここでは、本発明をステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置で露光する場合に 適用したものである。

[0079]

図7は、本例の投影露光装置の投影光学系PLAの下部、液体供給装置 5、及び液体回収装置 6 等を示す正面図であり、投影光学系PLAの鏡筒 3 Aの最下端の光学素子 1 は、先端部 1 a が走査露光に必要な部分だけを残して Y 方向(非走査方向)に細長い矩形に削られている。走査露光時には、先端部 1 a の直下の矩形の露光領域にレチクルの一部のパターン像が投影され、投影光学系 PLAに対して、レチクル(不図示)が - X 方向(又は + X 方向)に速度 V で移動するのに同期して、 X Y ステージ 1 0 を介してウエハWが + X 方向(又は - X 方向)に速度 β + V (β は投影倍率)で移動する。そして、1 つのショット領域への露光終了後に、ウエハWのステッピングによって次のショット領域が走査開始位置に移動し、以下ステップ・アンド・スキャン方式で各ショット領域への露光が順次行われる。

[0080]

本例においても走査露光中は液浸法の適用によって、光学素子1とウエハWの表面との間に浸液108が満たされる。浸液108の供給及び回収はそれぞれ液体供給装置5及び液体回収装置6によって行われる。

[0081]

図8は、投影光学系PLAの光学素子1の先端部1aと浸液108をX方向に供給、回収するための供給ノズル及び排出ノズルとの位置関係を示し、この図13において、光学素子1の先端部1aの形状はY方向に細長い矩形になっており、投影光学系PLAの光学素子1の先端部1aをX方向に挟むように+X方向側に3個の供給ノズル21a~21cが配置され、-X方向側に2個の排出ノズル23a,23bが配置されている。

[0082]

そして、供給ノズル21a~21cは供給管21を介して液体供給装置5に接続され、排出ノズル23a,23bは回収管23を介して液体回収装置6に接続されている。また、供給ノズル21a~21cと排出ノズル23a,23bとをほぼ180°回転した配置に、供給ノズル22a~22cと排出ノズル24a,24bとを配置している。供給ノズル21a~21cと排出ノズル24a,24bとはY方向に交互に配列され、供給ノズル22a~22cと排出ノズル23a,23bとはY方向に交互に配列され、供給ノズル22a~22cは供給管22を介して液体供給装置5に接続され、排出ノズル24a,24bは回収管24を介して液体回収装置6に接続されている。

[0083]

そして、実線の矢印で示す走査方向(-X方向)にウエハWを移動させて走査露光を行う場合には、供給管21、供給ノズル21a~21c、回収管23、及び排出ノズル23a,23bを使用して液体供給装置5及び液体回収装置6によって浸液108の供給及び回収を行い、光学素子1とウエハWとの間を満たすように-X方向に浸液108を流す。また、2点鎖線の矢印で示す方向(+X方向)にウエハWを移動させて走査露光を行う場合には、供給管22、供給ノズル22a~22c、回収管24、及び排出ノズル24a,24bを使用して浸液108の供給及び回収を行い、光学素子1とウエハWとの間を満たすように+X方向に浸液108を流す。走査方向に応じて浸液108を流す方向を切り換

えることにより、+X方向、又は-X方向のどちらの方向にウエハWを走査する場合にも、光学素子1の先端部1aとウエハWとの間を浸液108により満たすことができ、高い解像度及び広い焦点深度が得られる。

[0084]

また、浸液108の供給量 $Vi(m^3/s)$ 、及び回収量 $Vo(m^3/s)$ は、以下の式により決定する。

[0085]

 $V i = V o = DSY \cdot v \cdot d \tag{4}$

[0086]

ここで、DSYは光学素子1の先端部1aのX方向の長さ(m)である。これによって走査露光中においても光学素子1とウエハWとの間を浸液108により安定に満たすことができる。

[0087]

なお、ノズルの数や形状は特に限定されるものでなく、例えば先端部1 a の長辺について 2 対のノズルで浸液 1 0 8 の供給又は回収を行うようにしてもよい。なお、この場合には、+ X 方向、又は- X 方向のどちらの方向からも浸液 1 0 8 の供給及び回収を行うことができるようにするため、供給ノズルと排出ノズルとを上下に並べて配置してもよい。

[0088]

また、ウエハWをY方向にステップ移動させる際には、第2の実施の形態と同様に、Y 方向から浸液108の供給及び回収を行う。

[0089]

図9は、投影光学系PLAの光学素子1の先端部1aとY方向用の供給ノズル及び排出ノズルとの位置関係を示し、この図9において、ウエハを走査方向に直交する非走査方向 (-Y方向) にステップ移動させる場合には、Y方向に配列された供給ノズル27a、及び排出ノズル29a,29bを使用して浸液108の供給及び回収を行い、また、ウエハを+Y方向にステップ移動させる場合には、Y方向に配列された供給ノズル28a、及び排出ノズル30a,30bを使用して浸液108の供給及び回収を行う。また、浸液108の供給量Vi(m^3 /s)、及び回収量Vo(m^3 /s)は、以下の式により決定する

[0090]

 $V i = V o = DSX \cdot v \cdot d \tag{5}$

[0091]

ここで、DSXは光学素子1の先端部1aのY方向の長さ(m)である。実施例1と同様に、Y方向にステップ移動させる際にもウエハWの移動速度vに応じて浸液108の供給量を調整することにより、光学素子1とウエハWとの間を浸液108により満たし続けることができる。

[0092]

以上のようにウエハWを移動させる際には、その移動方向に応じた方向に浸液108を流すことにより、ウエハWと投影光学系PLの先端部との間を浸液108により満たし続けることができる。

[0093]

なお、本発明は上述の実施の形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々 の構成を取り得ることは勿論である。

[0094]

本発明の光学素子の光学基板は、レンズ形状としたが、これに限ることなく、従来の蛍石レンズと液体との間にカバーガラスとして、蛍石の板状光学基板に成膜し、本発明の光学素子とすることも可能である。

[発明の実施の形態2]

[0095]

以下、本発明の実施の形態2について、図10及び図11を参照して説明する。

[0096]

図10は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。光学素子1は、光学基板101と多層膜100の構成からなる。多層膜100は光学基板101上に、順に1層目102にフッ化ランタン(以下、LaF3);2層目103にフッ化マグネシウム(以下、MgF2),3層目104に酸化アルミニウム(以下、Al2O3)を成膜した3層構造からなる。浸液108は水であり、基板107はレジストを塗布したシリコンである。

[0097]

1層目 (LaF₃) 102, 2層目 (MgF₂) 103, 3層目 (Al₂O₃) 104 の屈折率および λ を設計主波長とした光学的膜厚を表 2に示す。

[0098]

【表2】

	物質名	屈折率	光学的膜厚
浸液	水	1. 44	_
3層目	А 1 2 О з	1.85	0.54λ
2層目	MgF2	1. 43	0.66λ
1層目	LаFз	1. 69	0.60λ
光学基板	蛍石	1. 50	_

[0099]

表 2 に示すように、 1 層目 1 0 2 の L a F a の屈折率は、隣接する光学基板 1 0 1 及び 2 層目 1 0 3 のM g F a の屈折率よりも高いことがわかる。このような配置の屈折率にすることによって、全体として多層膜 1 0 0 0 は、反射防止機能を有することができる。

[0100]

図11は、本発明の実施の形態1において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。ここで、ArF(波長193nm)エキシマレーザを用いた。図11から明らかなように、入射光20によるS偏光RsとP偏光Rsとの平均反射率Raは、入射角 $\theta=40$ 度においても約0.3%以下となっており、入射角 $\theta=50$ 度においても約0.8%以下になっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

[0101]

他の構成及び作用は、本発明の実施の形態 1 と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

[発明の実施の形態3]

[0102]

以下、本発明の実施の形態3について、図12乃至図14を参照して説明する。

[0103]

図12は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。光学素子1は、光学基板101と多層膜100の構成からなる。多層膜100は光学基板101上に、順に1層目102にフッ化ランタン(以下、LaF3),2層目103にフッ化マグネシウム(以下、MgF2)を成膜した2層構造からなる。浸液108は水であり、基板107はレジストを塗布したシリコンである。

[0104]

1層目 (LaF₃) 102, 2層目 (MgF₂) 103の屈折率およびλを設計主波長とした光学的膜厚を表3に示す。

【0105】

	物質名	屈折率	光学的膜厚
浸液	水	1. 44	_
2層目	MgF2	1. 43	0.60λ
1層目	LаFз	1. 69	0. 55λ
光学基板	蛍石	1. 50	_

[0106]

表3に示すように、1層目102の屈折率は、隣接する光学基板101及び2層目103のMgF2の屈折率よりも高いことがわかる。表1に示した順序で多層膜100を光学基板101に成膜することによって、全体として多層膜100は、反射防止機能を有することとなる。

[0107]

図13は、本発明の実施の形態3において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示す図である。ここで、ArF(波長193nm)エキシマレーザを用いた。図13から明らかなように、入射光20によるS偏光RsとP偏光Rpとの平均反射率Raは、入射角 $\theta=40$ 度において約0.3%以下となっており、入射角 $\theta=50$ 度においても約2%以下になっており、十分使用可能である。

[0108]

2層目 (MgF_2) 103は水に対して幾分溶解度を持っている(文献値: $2\times10^ ^4$ g/水100g)ため、長期間使用することで溶出していくが、本発明の実施の形態3では浸液は水(屈折率=1.44)であるため、2層目(MgF_2)103が溶出しても光学性能の変化が比較的小さいという利点がある。

[0109]

[0110]

図12においては、1層目(LaF₃)102,2層目(MgF₂)103の2層の多層膜100を用いて記載したが、1層目(LaF₃)102,2層目(MgF₂)103を交互に積層させた4層構造の多層膜を用いても良い。

[0111]

他の構成及び作用は、本発明の実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の 符号を付して、その説明を省略する。

[発明の実施の形態4]

[0112]

以下、本発明の実施の形態4を図15及び図16を参照して説明する。

[0113]

図16は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。この光学素子1は、蛍石基板101上に多層膜100が積層された構成である。

[0114]

この多層膜100は、2層構成で、蛍石基板101から、1層目102としてMgF2

が、2層目103としてSiO2が順に積層された構成である。

[0115]

浸液108は水であり、基板107はレジストを塗布したシリコンである。ここで1層目 $(MgF_2)102$,2層目 $(SiO_2)103$ の屈折率および各層102…の光学的 膜厚、膜厚範囲は、 λ を設計主波長とすると、以下のようになる。

[0116]

【表4】

	物質名	屈折率	光学的膜厚	膜厚範囲
浸液	水	1. 44		
2層目	SiO2	1.55	2. 50λ	1. $0.5 \sim 4.00 \lambda$
1層目	MgF ₂	1. 43	0.10λ	$0.03 \sim 0.10 \lambda$
光学基板	蛍石	1.50		

[0117]

成膜方法は、真空蒸着法で行ったが、これにこの方法に限られることなく、緻密な構造 を作製できる各種スパッタ法、イオンビームアシスト法、イオンプレーティング法であっ てもよい。

[0118]

図16は、この実施の形態 4 の光学素子 1 のA r F(波長 1 93 n m)エキシマレーザにおける、反射率と入射角との関係を示す図である。図 1 6 から明らかなように、S偏光と P 偏光との平均反射率は、入射角 $\theta=4$ 0 度においても約 0 . 6 %以下となっており、入射角 $\theta=6$ 0 度においても約 1 %以下になっており、良好な特性を示しており十分使用可能である。

[0119]

上記表 4 に示すように、1 層目(MgF_2) 102 の屈折率は、隣接する光学基板 10 1 及び 2 層目(SiO_2) 103 の屈折率よりも低屈折率であることが分かる。このような屈折率の配置にすることにより、全体として多層膜 100 は、反射防止機能を有することとなる。

[0120]

他の構成及び作用は実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

[発明の実施の形態5]

[0121]

以下、本発明の実施の形態5について、図17及び図18を参照して説明する。

[0122]

図17は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。この実施の形態5の光学素子1 は、蛍石基板101上に多層膜100が積層された構成である。

[0123]

この多層膜100は、1層目102が MgF_2 、2層目103が SiO_2 であり、更に、2の2層目103は、2分割されており、乾式成膜法により成形された分割1層目103 と、湿式成膜法により成形された分割2層目103 とが順に積層されている。

[0124]

浸液108は水であり、基板107はレジストを塗布したシリコンである。ここで1層目102のMgF2,分割1層目103aの乾式成膜SiO2,分割2層目103bの湿式成膜SiO2の屈折率および各層102…の光学的膜厚、膜厚範囲は、 λ を設計主波長とすると、以下のようになる。

[0125]

【表5】

	物質名	屈折率	光学的膜厚	膜厚範囲
浸液	水	1.44		
2層目 (分割2層目)	湿式成膜SiO2	1. 55	0.40λ	0.40(一定) λ
2層目 (分割1層目)	乾式成膜SiO2	1. 55	2. 10λ	1. 15~3. 60 λ
1層目	MgF ₂	1. 43	0.10λ	$0.03\sim0.10\lambda$
光学基板	蛍石	1.50		

[0126]

ここで、1層目102及び分割1層目103aは、真空蒸着法で行ったが、この方法に限られることなく、各種スパッタ法、イオンビームアシスト法、イオンプレーティング法などの他の乾式成膜法であっても良い。

[0127]

この乾式成膜法は、基板加熱温度や成膜速度などの条件により薄膜の構造が変わることが知られている。緻密性の不十分な構造の場合、膜中に水が通り蛍石基板101まで届く危険性が高くなる。蛍石は水に対して溶解するため水への浸漬により所望の光学性能が失われる危険性が高くなる。一般的に基板加熱温度が低い真空蒸着のSiO2膜は水や水蒸気を通過させることがわかっている。

[0128]

この場合、分割2層目103bの湿式成膜SiO2層を設けることにより、乾式成膜SiO2の空隙へ湿式成膜SiO2が入り込んで空隙が無くなるので、基板107の表面と投影光学系PLとの間に介在させた所定の浸液108の光学素子1への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系PLの光学性能を維持することができる。従って、この光学素子1を液浸型の投影露光装置に用いた場合、本発明の多層膜100が蛍石基板101から剥離することが無く、液体により光学素子1が溶解することがないため、投影露光装置の性能を維持することができる。また、光学素子1を頻繁に交換する必要がなくなるため、投影露光装置のスループットを高く維持することができる。

[0129]

この分割 2 層目 1 0 3 b の湿式成膜 S i O 2 層は、一般的な S i O 2 溶解液でのスピンコートを行っている。 S i O 2 溶解液にはゾルゲル用シリカ液を用い、蛍石基板 1 0 1 を回転数 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0回転/分で回転させて塗布を行う。塗布による膜厚は S i O 2 溶解液の濃度,スピンコートでの蛍石基板 1 0 1 回転数,温湿度等の条件に依存するため、事前に濃度をパラメータとして膜厚に対する検量線を作成しておけば、その後に所望の膜厚を得ることができる。

[0130]

ここでは、分割2層目103bの湿式成膜SiO2層の膜厚を0.40λ(50nm)としたが、これに限定するものではない。但し、例えば1.2λ(150nm)以上というような膜厚を塗布する場合は、膜応力によるクラックの発生には注意が必要である。また、後処理として分割2層目103bの湿式成膜SiO2層塗布後に大気下にて160℃/2時間のアニールを行った。これはSiOn

2 溶解液の主溶媒であるアルコールを蒸発させることと、湿式成膜したS i O₂ 層自体を 焼結させることが目的である。

[0131]

図18は、この発明の実施の形態5の光学素子1のArF (波長193nm) エキシマレーザにおける、反射率と入射角との関係を示す図である。図18から明らかなように、 S偏光とP偏光との平均反射率は、入射角 θ = 40度においても約0.6%以下となって おり、入射角 $\theta=6$ 0度においても約1%以下になっており、良好な特性を示しており十分使用可能である。

[0132]

また、上記表 5 に示すように、1 層目(M g F $_2$) 1 0 2 の屈折率は、隣接する光学基板 1 0 1 及び 2 層目(S i O $_2$) 1 0 3 の屈折率よりも低いことが分かる。このような屈折率の配置にすることにより、全体として多層膜 1 0 0 は、反射防止機能を有することとなる。なお、2 層目(S i O $_2$) 1 0 3 は、乾式成膜法により成形された分割 1 層目 1 0 3 a と、湿式成膜法により成形された分割 2 層目 1 0 3 b とから構成されているが、同じ材質であるため、光学的には 1 層とみなされる。

[0133]

他の構成及び作用は実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

[発明の実施の形態6]

[0134]

以下、本発明の実施の形態6について、図19及び図20を参照して説明する。

[0135]

図19は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。この光学素子1は、蛍石基板101上に多層膜100が積層された構成である。

[0136]

多層膜100は、4層構成で、蛍石基板101より、1層目102としてLaF3, 2 層目103としてMgF2, 3層目104としてLaF3, 4層目105としてSiO2 が順に積層された構成である。

[0137]

浸液 108 は水であり、基板 107 はレジストを塗布したシリコンである。ここで、 1 層目 102 の LaF_3 , 2 層目 103 の MgF_2 , 3 層目 104 の LaF_3 , 4 層目 105 の SiO_2 の 屈折率および各層 102 … の光学的 膜厚、 膜厚範囲は、 λ を設計主波長とすると、以下のようになる。

[0138]

【表 6】

	物質名	屈折率	光学的膜厚	膜厚範囲
浸液	水	1. 44		
4層目	SiO2	1. 55	0.37λ	0. $15 \sim 1.50 \lambda$
3層目	LaF ₃	1.69	0.70λ	$0.40\sim0.90\lambda$
2層目	MgF ₂	1.43	0.10λ	$0.03\sim0.15\lambda$
1層目	LaF ₃	1.69	0.11λ	$0.03\sim0.20\lambda$
光学基板	蛍石	1. 50		

[0139]

ここでの成膜方法は、真空蒸着法で行ったが、これにこの方法に限られることなく、緻密な構造を作製できる各種スパッタ法, イオンビームアシスト法, イオンプレーティング 法であっても良い。

[0140]

図20は、この発明の実施の形態6の光学素子1のArF(波長193nm)エキシマレーザにおける、反射率と入射角との関係を示す図である。図20から明らかなように、S偏光とP偏光との平均反射率は、入射角 $\theta=50$ 度においても約0.3%以下となっており、入射角 $\theta=60$ 度においても約0.5%以下になっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

[0141]

また、上記表 6 に示すように、1 層目(L a F 3) 1 0 2 の屈折率は、隣接する光学基板 1 0 1 及び 2 層目(M g F 2) 1 0 3 の屈折率よりも高いことが分かる。また、3 層目(L a F 3) 1 0 4 の屈折率は、隣接する 2 層目(M g F 2) 1 0 3 及び 4 層目(S i O 2) 1 0 5 の屈折率よりも高いことが分かる。このような屈折率の配置にすることにより、全体として多層膜 1 0 0 は、反射防止機能を有することとなる。

[0 1 4 2]

他の構成及び作用は実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

[0143]

本実施の形態6では、4層目105のSiO2を真空蒸着法にて成膜したが、実施の形態5に記載の分割2層目103bのように湿式成膜法にて成膜することも可能である。この場合、湿式成膜SiO2層を設けることにより、乾式成膜法による3層目(LaF3)104の空隙へ湿式成膜SiO2が入り込んで空隙が無くなるので、基板107の表面と投影光学系PLとの間に介在させた所定の浸液108の光学素子1への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系PLの光学性能を維持することができる。従って、この光学素子1を液浸型の投影露光装置に用いた場合、本発明の多層膜100が蛍石基板101から剥離することが無く、液体により光学素子1が溶解することがないため、投影露光装置の性能を維持することができる。また、光学素子1を頻繁に交換する必要がなくなるため、投影露光装置のスループットを高く維持することができる。

[0144]

なお、湿式成膜法については、実施の形態 5 と同様であるので、その詳細は省略する。 [発明の実施の形態 7]

[0145]

以下、本発明の実施の形態7について、図21及び図22を参照して説明する。

[0 1 4 6]

図21は、本発明の光学素子1の構成を示す図である。この光学素子1は、蛍石基板101上に多層膜100が積層された構成である。

[0147]

この多層膜 100 は、 5 層構成で、蛍石基板 101 より、 1 層目 102 として 105 とし 105 として 105 として 105 とし 105 として 105 として 105 として 105 として

[0148]

浸液108は水であり、基板107はレジストを塗布したシリコンである。ここで、1 層目102の LaF_3 、2 層目103の MgF_2 、3 層目104の LaF_3 、4 層目105 として MgF_2 、5 層目106 の SiO_2 の屈折率および各層102 …の光学的膜厚、膜厚範囲は、 λ を設計主波長とすると、以下のようになる。

[0149]

【表7】

	物質名	屈折率	光学的膜厚	膜厚範囲
浸液	水	1. 44		
5層目	SiO2	1. 55	0.20λ	0. 05~0. 35λ
4層目	MgF ₂	1. 43	0.10λ	0.03~0.18λ
3層目	LaF ₃	1. 69	0.70λ	0. 55~0. 82λ
2層目	MgF ₂	1. 43	0.10λ	0.03~0.18λ
1層目	LaF3	1.69	0.11λ	$0.03\sim0.20\lambda$
光学基板	蛍石	1.50		

[0150]

ここでは、成膜方法は、真空蒸着法で行ったが、これにこの方法に限られることなく、 緻密な構造を作製できる各種スパッタ法,イオンビームアシスト法,イオンプレーティン グ法であってもよい。

[0151]

図22は、実施の形態7の光学素子のArF(波長193nm)エキシマレーザにおける、反射率と入射角との関係を示す図である。図22から明らかなように、S偏光とP偏光との平均反射率は、入射角 $\theta=50$ 度においても約0.3%以下となっており、入射角 $\theta=60$ 度においても約0.5%以下になっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

[0152]

また、上記表 7 に示すように、1 層目(LaF3) 102の屈折率は、隣接する光学基板 101及び 2 層目(MgF2) 103の屈折率よりも高いことが分かる。また、3 層目(LaF3) 104の屈折率は、隣接する2 層目(MgF2) 103及び 4 層目(MgF2) 105の屈折率よりも高いことが分かる。このような屈折率の配置にすることにより、全体として多層 膜 100は、反射防止機能を有することとなる。

[0153]

他の構成及び作用は実施の形態 1 と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

[0154]

本実施の形態 7 では、5 層目 1 0 6 の S i O 2 を真空蒸着法にて成膜したが、実施の形態 5 に記載の分割 2 層目 1 0 3 b のように湿式成膜法にて成膜することも可能である。この場合、湿式成膜 S i O 2 層を設けることにより、乾式成膜法による 4 層目(MgF 2) 1 0 5 の空隙へ湿式成膜 S i O 2 が入り込んで空隙が無くなるので、基板 1 0 7 の表面と投影光学系 P L との間に介在させた所定の浸液 1 0 8 の光学素子 1 への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系 P L の光学性能を維持することができる。従って、この光学素子 1 を液浸型の投影露光装置に用いた場合、本発明の多層膜 1 0 0 が蛍石基板 1 0 1 から剥離することが無く、液体により光学素子 1 が溶解することがないため、投影露光装置の性能を維持することができる。また、光学素子 1 を頻繁に交換する必要がなくなるため、投影露光装置のスループットを高く維持することができる。

[0155]

なお、湿式成膜法については、実施の形態 5 と同様であるので、その詳細は省略する。 [発明の実施の形態 8]

[0156]

以下、本発明の実施の形態8について説明する。

[0157]

この実施の形態8は、実施の形態7と比較すると、4層目105の材質が相違している。すなわち、この実施の形態8では、4層目105としてAl2O3が成膜されている。

[0158]

ここで、1層目102のLaF3、2層目103のMgF2、3層目104のLaF3、4層目105のAl2O3、5層目106のSiO2の屈折率および各層102…の光学的膜厚、膜厚範囲は、 λ を設計主波長とすると、以下のようになる。

[0159]

【表8】

	物質名	屈折率	光学的膜厚	膜厚範囲
浸液	水	1. 44		
5層目	SiO ₂	1.55	0. 37λ	0. 28~0. 55λ
4層目	Al ₂ O ₃	1.85	0. 10λ	0.03~0.18λ
3層目	LaF ₃	1.69	0. 51λ	0.38~0.65λ
2層目	MgF ₂	1. 43	0.10λ	0.03~0.20λ
1層目	LaF ₃	1.69	0.11λ	0.03~0.25λ
光学基板	蛍石	1.50		

[0160]

ここでは、成膜方法は、真空蒸着法で行ったが、これにこの方法に限られることなく、 緻密な構造を作製できる各種スパッタ法,イオンビームアシスト法,イオンプレーティン グ法であってもよい。

[0161]

この実施の形態 8 も実施の形態 7 と同様に、 S 偏光と P 偏光との平均反射率は、入射角 $\theta = 5$ 0 度においても約 0. 3 %以下となっており、入射角 $\theta = 6$ 0 度においても約 0. 5 %以下になっており、非常に良好な特性を示しており十分使用可能である。

[0162]

また、上記表 8 に示すように、1 層目(LaF₃) 102の屈折率は、隣接する光学基板 101及び 2 層目(MgF₂) 103の屈折率よりも高いことが分かる。また、3 層目(LaF₃) 104の屈折率は、隣接する2 層目(MgF₂) 103及び 4 層目(Al₂O₃) 105の屈折率よりも高いことが分かる。このような屈折率の配置にすることにより、全体として多層膜 100は、反射防止機能を有することとなる。

[0163]

他の構成及び作用は実施の形態1と同様であるので、同一の構成には同一の符号を付して、その説明を省略する。

[0164]

本実施の形態8では、5層目106のSiO2を真空蒸着法にて成膜したが、実施の形態5に記載の分割2層目103bのように湿式成膜法にて成膜することも可能である。この場合、湿式成膜SiO2層を設けることにより、乾式成膜法による4層目(Al2O3)105の空隙へ湿式成膜SiO2が入り込んで空隙が無くなるので、基板107の表面と投影光学系PLとの間に介在させた所定の浸液108の光学素子1への浸透及び侵食を防止することができ、投影光学系PLの光学性能を維持することができる。従って、この光学素子1を液浸型の投影露光装置に用いた場合、本発明の多層膜100が蛍石基板101から剥離することが無く、液体により光学素子1が溶解することがないため、投影露光装置の性能を維持することができる。また、光学素子1を頻繁に交換する必要がなくなるため、投影露光装置のスループットを高く維持することができる。

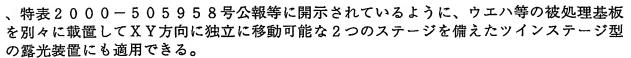
[0165]

なお、湿式成膜法については、実施の形態 5 と同様であるので、その詳細は省略する。 【 0 1 6 6】

ここで、上述の実施形態においては、投影光学系PLと基板Pとの間を局所的に液体で満たす露光装置を採用しているが、特開平6-124873号公報に開示されているような露光対象の基板を保持したステージを液槽の中で移動させる液浸露光装置や、特開平10-303114号公報に開示されているようなステージ上に所定深さの液体槽を形成し、その中に基板を保持する液浸露光装置にも本発明を適用可能である。

[0167]

また、本発明は、特開平10-163099号公報、特開平10-214783号公報 出証特2004-3072988



[0168]

以上、本発明の光学素子1によれば、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない。したがって、水等で浸食された光学素子1を交換するために、投影露光装置の稼動をとめることがないので、最終製品を効率よく生産することができる。

[0169]

また、本発明の光学素子1は、投影露光装置を稼働している所定の期間浸食されないので、光学特性が安定しており、本発明を搭載した投影露光装置によって、生産される最終製品の品質が安定する。

【図面の簡単な説明】

[0170]

- 【図1】本発明の実施の形態1において使用される光学素子の構成を示す図である。
- 【図2】同実施の形態1において使用される光学素子の波長193nmにおける角度 反射特性を示すグラフ図である。
- 【図3】同実施の形態1において使用される投影露光装置の概略構成を示す図である
- 【図4】同実施の形態1にかかる図3の投影光学系PLの光学素子1の先端部1aと X方向用の供給ノズル及び排出ノズルとの位置関係を示す図である。
- 【図5】同実施の形態1にかかる図3の投影光学系PLの光学素子1の先端部1aと、Y方向から液体の供給及び回収を行う供給ノズル及び排出ノズルとの位置関係を示す図である。
- 【図6】同実施の形態1にかかる図3の光学素子1とウエハWとの間への浸液108の供給及び回収の様子を示す要部の拡大図である。
- 【図7】同実施の形態1において使用される投影露光装置の投影光学系PLAの下端部、液体供給装置5、及び液体回収装置6等を示す正面図である。
- 【図8】図7の投影光学系PLAの光学素子1の先端部1aとX方向用の供給ノズル及び排出ノズルとの位置関係を示す図である。
- 【図9】図7の投影光学系PLAの光学素子1の先端部1aと、Y方向から液体の供給及び回収を行う供給ノズル及び排出ノズルとの位置関係を示す図である。
- 【図10】本発明の実施の形態2において使用される光学素子の構成を示す図である
- 【図11】同実施の形態2において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。
- 【図12】本発明の形態3において使用される光学素子の構成を示す図である。
- 【図13】同実施の形態3において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。
- 【図14】同実施の形態3において使用される光学素子の第2層目のMgF2層の膜厚が半減した場合の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。
- 【図15】本発明の実施の形態4において使用される光学素子の構成を示す図である
- 【図16】同実施の形態4において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。
- 【図17】本発明の実施の形態5において使用される光学素子の構成を示す図である
- 【図18】同実施の形態5において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。
- 【図19】本発明の実施の形態6において使用される光学素子の構成を示す図である

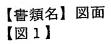
【図20】同実施の形態6において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。

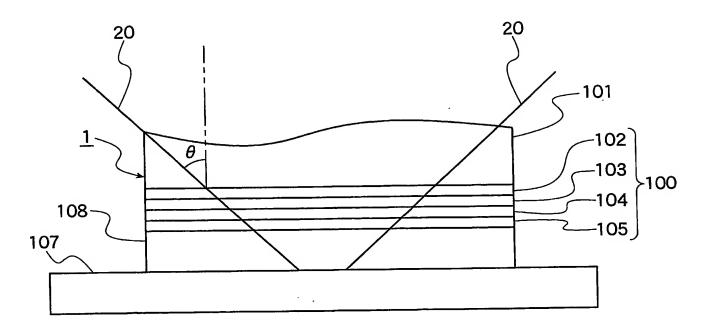
【図21】本発明の実施の形態7において使用される光学素子の構成を示す図である

【図22】同実施の形態7において使用される光学素子の波長193nmにおける角度反射特性を示すグラフ図である。

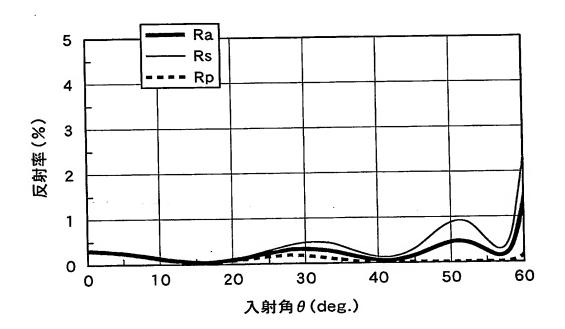
【符号の説明】

- [0171]
- 1 …光学素子
- 5…液体供給装置
- 6 …液体回収装置
- 7…液体
- 9… Zステージ
- 10…XYステージ
- 1 4 …主制御系
- 21,22…供給管
- 21a~21c, 22a~22c…供給ノズル
- 23,24…回収管
- 23a, 23b, 24a, 24b…排出ノズル
- 20…入射光
- 100…多層膜
- 101…光学(蛍石)基板
- 102…1層目
- 103…2層目
- 103a…分割1層目
- 103b…分割2層目
- 104…3層目
- 105…4層目
- 106…5層目
- 107…基板
- 108…浸液
- R…レヂクル
- P L ···投影光学系
- W…ウエハ

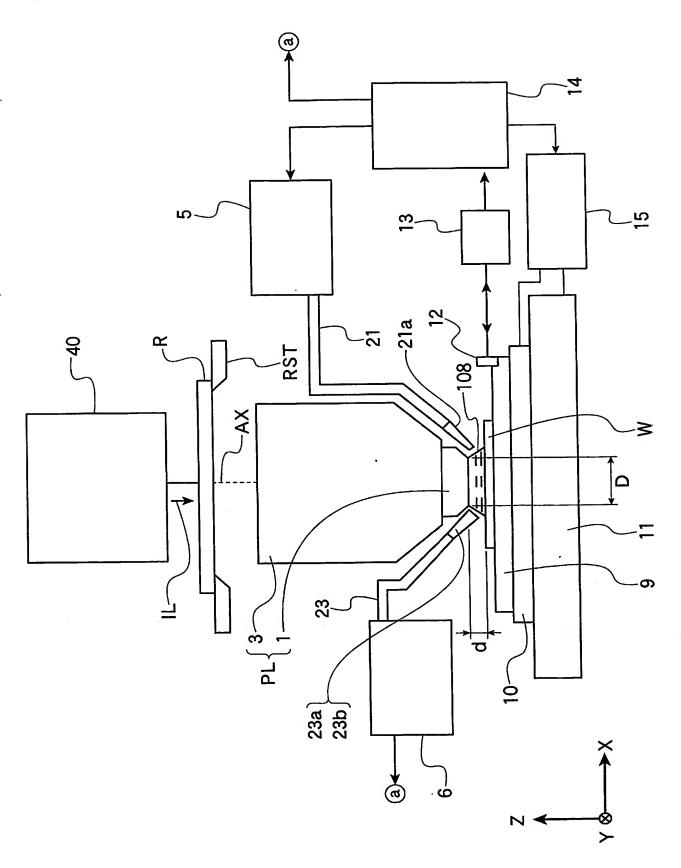


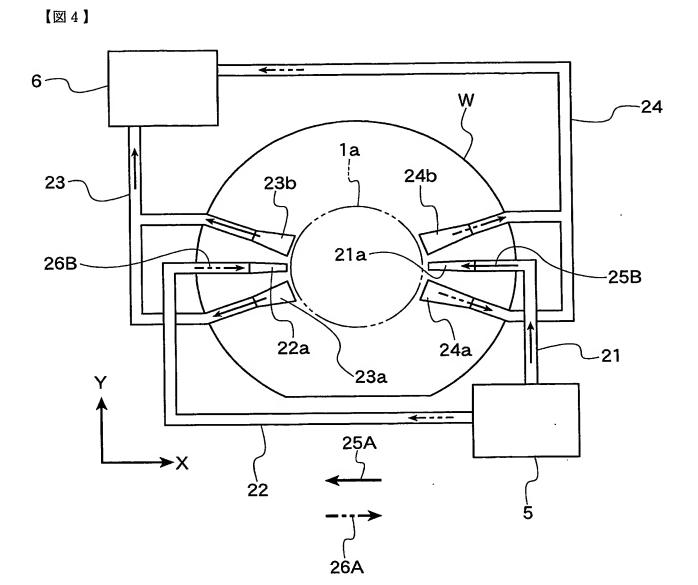


【図2】

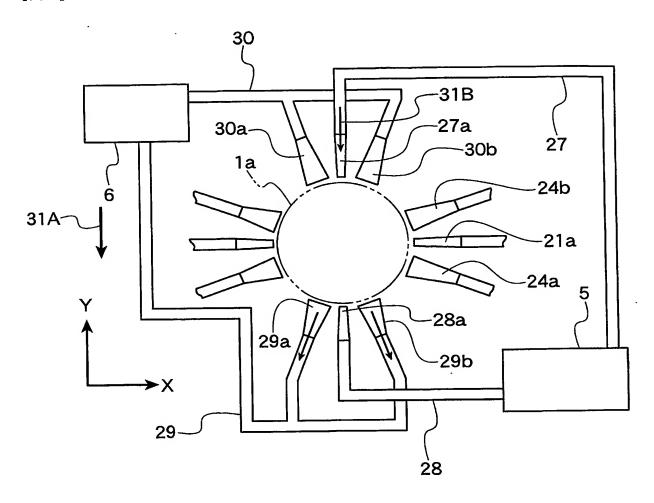


【図3】

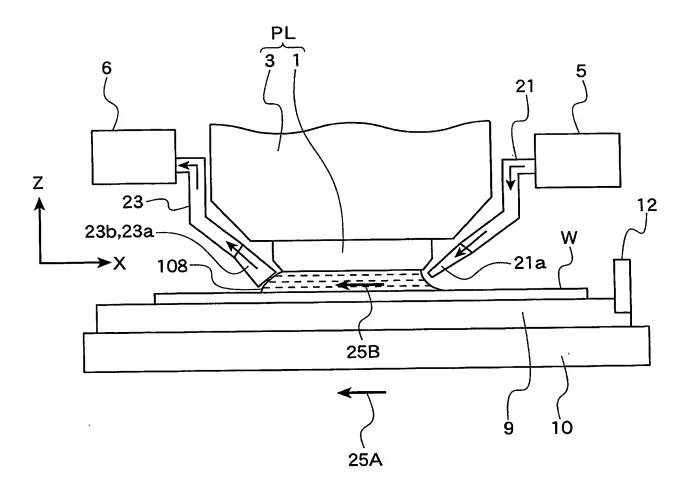




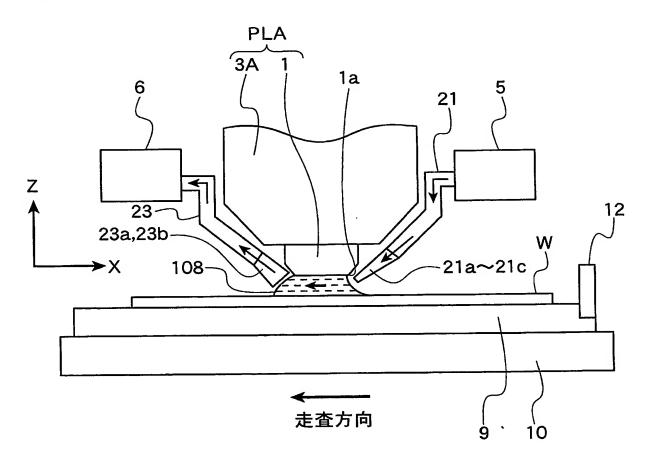
【図5】



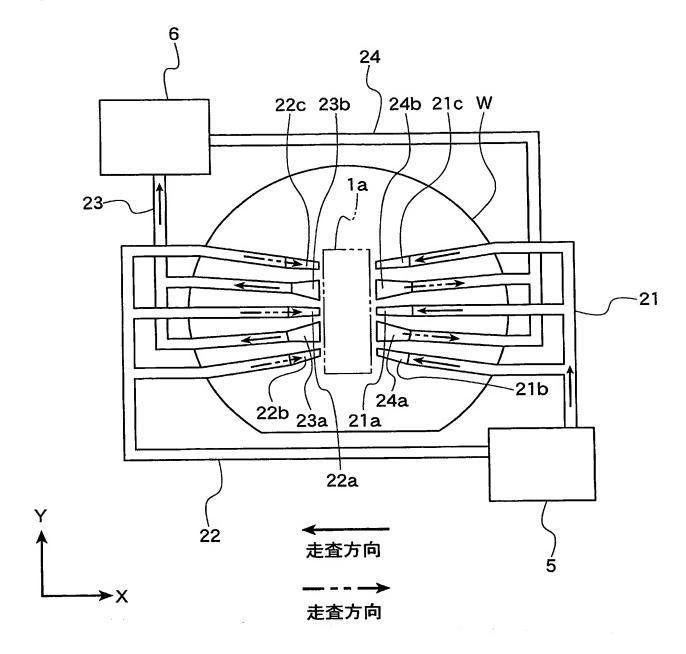
【図6】



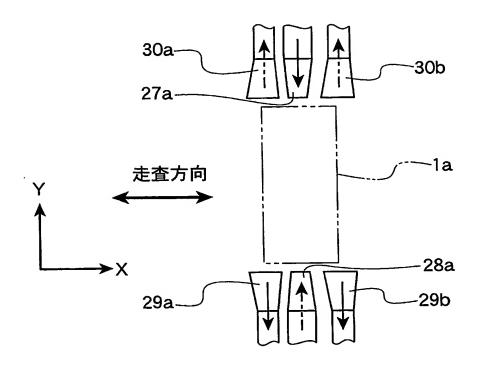
【図7】



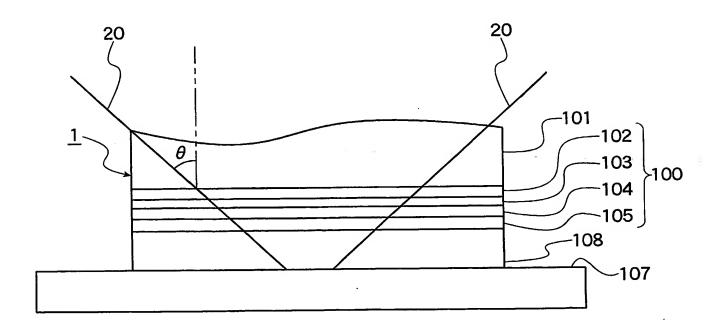




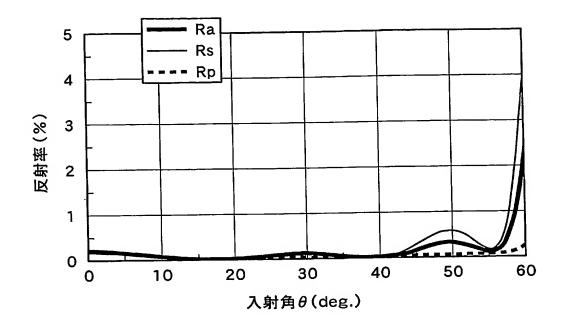
【図9】



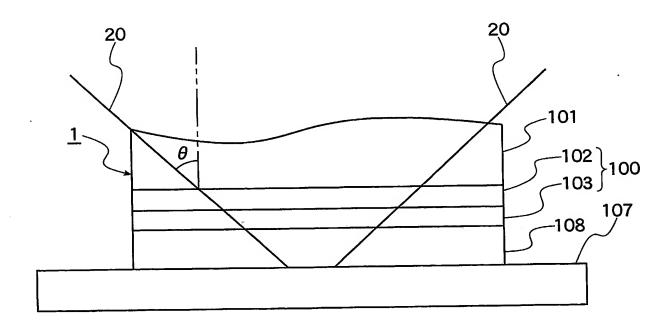
【図10】



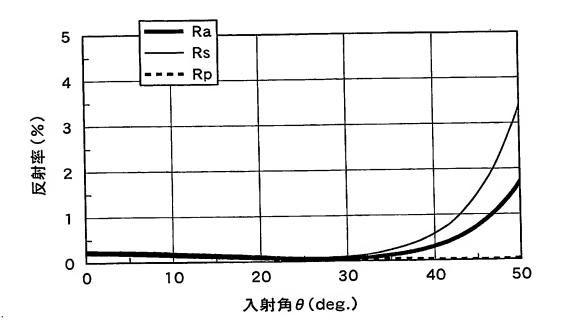
【図11】



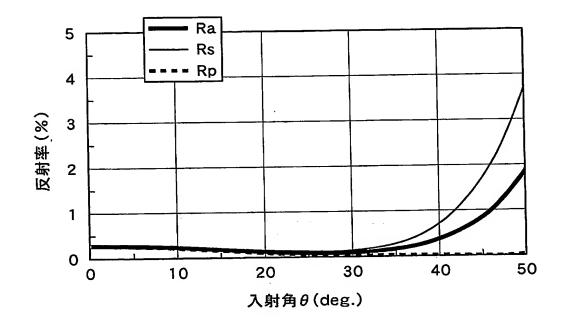
【図12】



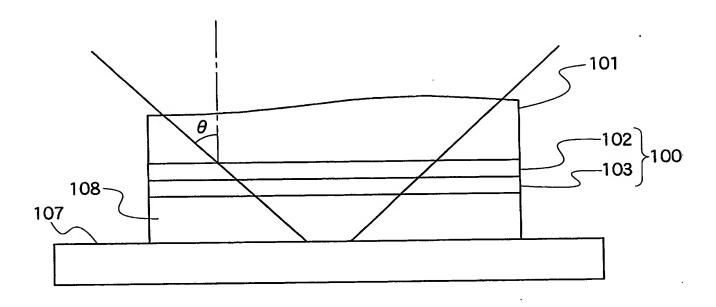
【図13】



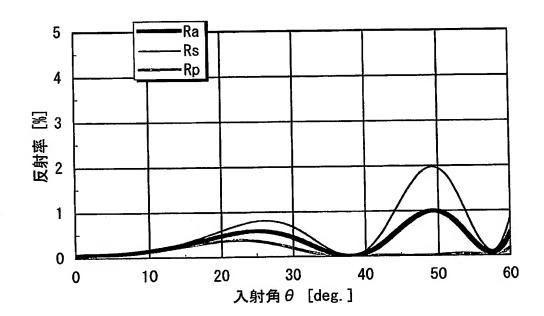
【図14】



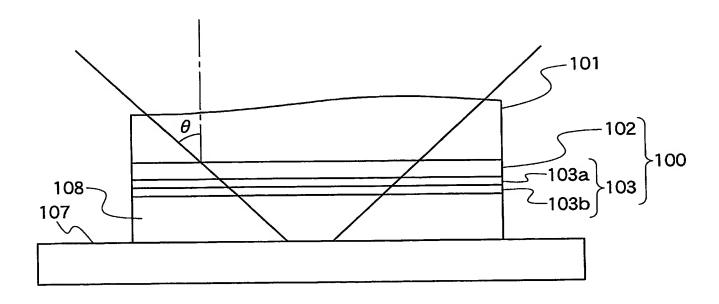
【図15】



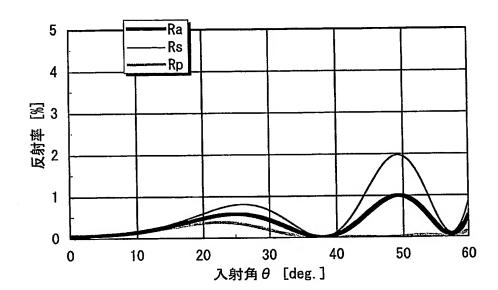
【図16】



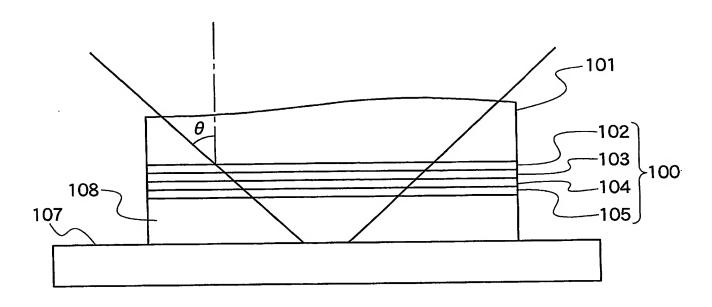
【図17】



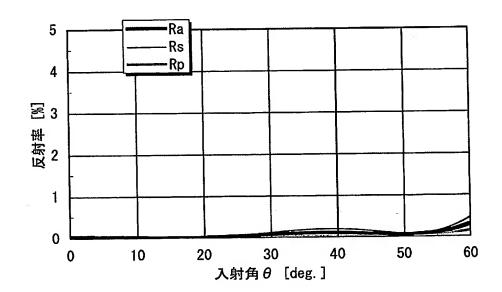
【図18】



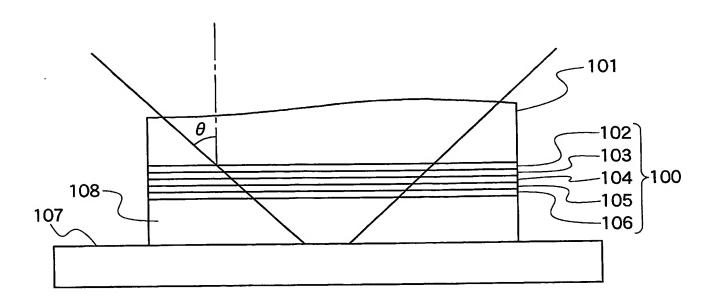
【図19】



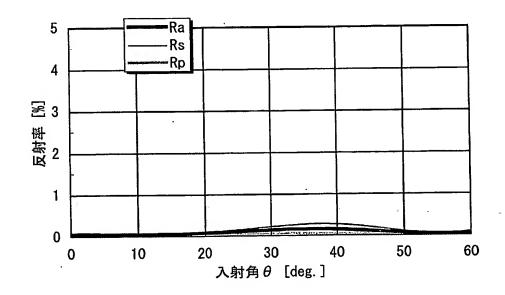
【図20】

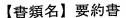


【図21】



【図22】





【要約】

【課題】 液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない 光学素子及びかかる光学素子が搭載された投影露光装置を提供する。

【解決手段】 光学素子1は光学基板101の表面に多層膜100が成膜され、多層膜100は液体106から保護する保護機能と、露光光源からの入射光20が反射されるのを防止する反射防止機能とを備えた光学素子及びそれを用いた投影光学装置。

【選択図】 図1

ページ: 1/E

認定 · 付加情報

特許出願の番号 特願2004-044229

受付番号 50400275914

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成16年 2月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月20日

特願2004-044229

出願人履歴情報

識別番号

[000004112]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

氏 名

株式会社ニコン